

(54) PREPARATION OF GEL LIKE EMULSION AND OIL IN WATER TYPE EMULSION

- (11) 59-46123 (A) (43) 15.3.1984 (19) JP
 (21) Appl. No. 57-154381 (22) 5.9.1982
 (71) POLA KASEI KOGYO K.K. (72) YOSHIE MURAMATSU(5)
 (51) Int. Cl.³. B01J13/00, B01F3/08//A61K7/00

PURPOSE: To prepare an oil-in-surfactant type gel like emulsion, by gradually adding an oil phase component to a surfactant continuous phase having an aqueous phase component consisting of a water soluble solvent and water and a nonionic surfactant dissolved therein.

CONSTITUTION: An aqueous phase component wherein a water soluble solvent selected from one kind of more glycols or a derivative thereof (e.g., propylene glycol) and water are within a range of 3:7~8:2 and a nonionic surfactant (e.g., sorbitan fatty acid ester) are dissolved to prepare a surfactant continuous phase. In the next step, an oil phase component (e.g., squalane) is gradually added to prepare an oil in surfactant type gel like emulsion. Because thus obtained gel like emulsion is resistant to agglomeration, it is hardly restricted by various conditions during a production process and a stable O/W emulsion can be easily prepared and, at the same time, the gel like emulsion itself can be utilized as a product.

(54) PREPARATION OF MICROCAPSULE

- (11) 59-46124 (A) (43) 15.3.1984 (19) JP
 (21) Appl. No. 57-155538 (22) 7.9.1982
 (71) NIHON SANSEI K.K. (72) TETSUYA KIMIJIMA(3)
 (51) Int. Cl.³. B01J13/02//A23L1/00, C09J5/00

PURPOSE: To prepare microcapsule simply and safely in high yield, by a method wherein core substance comprising substance which can not keep its powdery form at about room temp. is frozen and ground at low temp. and the above mentioned ground core substance is subsequently mixed with a wall substance under stirring at that temp.

CONSTITUTION: A core substance (e.g., an acrylate type adhesive) comprising substance which can not keep its powdery form because of liquefaction or agglomeration at about room temp. is ground under freezing at a low temp. not causing melting nor agglomeration of the powder and, at this temp., the above mentioned ground core substance is subsequently mixed with a wall substance (e.g., lauryl alcohol) under stirring and coated with the wall substance. By this method, encapsulation can be performed simply and safely in high yield and a microcapsule generating no deterioration nor modification of the above mentioned substances can be prepared.

(54) PREPARATION OF MICROCAPSULE

- (11) 59-46125 (A) (43) 15.3.1984 (19) JP
 (21) Appl. No. 57-155539 (22) 7.9.1982
 (71) NIHON SANSEI K.K. (72) TETSUYA KIMIJIMA(2)
 (51) Int. Cl.³. B01J13/02//A23L1/00, C09J5/00

PURPOSE: To prepare a microcapsule readily and safely in high yield, by a method wherein core substance comprising substance incapable of keeping a powdery form at about room temp. is ground under freezing at low temp. and the obtained powder is mixed with a fine powder having a particle size smaller than that of the obtained one under stirring at the above mentioned low temp.

CONSTITUTION: Core substance (e.g., colored water) comprising substance incapable of keeping a powdery form because of liquefaction or agglomeration at about room temp. is ground under freezing at a low temp. not causing melting nor agglomeration of the powder to obtain a powder which is, in turn, mixed with a fine powder (e.g., a hydrophobic fine silica powder) having a particle size smaller than that of the obtained one under stirring at a temp. in the vicinity of the above mentioned low temp. and coated with said fine powder. By this method, encapsulation can be performed readily and safely in high yield and a microcapsule generation no deterioration nor modification in the above mentioned substances can be prepared.

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—46124

⑤ Int. Cl.³
B 01 J 13/02
// A 23 L 1/00
C 09 J 5/00

識別記号

庁内整理番号
8317—4G
7258—4B
6770—4J

⑬ 公開 昭和59年(1984)3月15日

発明の数 2
審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑭ マイクロカプセルの製造法

⑯ 特 願 昭57—155538

⑰ 出 願 昭57(1982)9月7日

⑱ 発 明 者 君島哲也
横浜市南区別所1—7—2

⑲ 発 明 者 小石真純
相模原市鶴野森30

⑲ 発 明 者 佐田友彦
与野市上落合1250—8

⑲ 発 明 者 谷口正幸
日野市大坂上4—10—1

⑲ 出 願 人 日本酸素株式会社
東京都港区西新橋1丁目16番7号

⑲ 代 理 人 弁理士 志賀正武

明 細 書

1. 発明の名称

マイクロカプセルの製造法

2. 特許請求の範囲

(1) 粉状とした場合に常温付近では液体になるかあるいは集塊化をおこし粉状を維持できない物質よりなる芯物質を、その粉末が融解または集塊化をおこすことのない低温度で凍結粉砕し、ついでこの温度において上記芯物質を膜物質とともに混合攪拌して、芯物質を膜物質で被覆するようにしたことを特徴とするマイクロカプセルの製造法。

(2) 粉状とした場合に常温付近では液体になるかあるいは集塊化をおこし粉状を維持できない物質よりなる芯物質を、その粉末が融解または集塊化をおこすことのない低温度で凍結粉砕し、ついでこの温度で上記芯物質を膜物質および微粉末とともに混合攪拌して、芯物質を膜物質および微粉末で被覆するようにしたことを特徴とするマイクロカプセルの製造法。

3. 発明の詳細な説明

この発明は、特に常温付近で液体または粘性を有する物質または軟質物質をマイクロカプセル化する方法に関する。

マイクロカプセルは感圧複写紙をはじめ、医薬、香料などに広く利用されている。

従来の代表的なマイクロカプセルの製造法としては、1. コアセルベーション法、2. 界面重合法、3. in situ 重合法、4. 液中乾燥法、5. 融解分散冷却法、6. オリフィス法、7. スプレードライイング法、8. 気中懸濁凍結法、9. 無機質膜マイクロカプセル化法などがある。ところがこのような製造法を用いて、水、有機溶剤、水あめ、糊、粘着剤、接着剤などの常温では液体または粘性を有する物質もしくは軟質物質をマイクロカプセル化する場合に次のような欠点がある。すなわち、1. 5の方法では分散液中に上記物質よりなる芯物質を分散させる際、芯物質が粘性を有する場合には芯物質粒子が付着しあつて集塊化する。また、芯物質と高分子溶液とのぬれおよび界面の調性が

必要となり、作業が面倒でしかも仕上ったカプセルの特性もよくない。また、6の方法はミクロンオーダーのカプセルを作りにくく、生産効率も低い。さらに5、7、8の方法はトナーのカプセル化に使用されているが、均一な膜厚、完全被覆のカプセルを作りにくい上にトナーより粘着性の強い物質の場合には集塵化を招く。また、1~8の方法は水や有機溶剤を使用するので、水や有機溶剤に浸されたり、反応する芯物質をカプセル化することができない。有機溶剤の後処理が面倒であり、カプセルを粉体として取り出すためには乾燥が必要であり、火災、爆発の危険性がある。さらに、9の方法は芯物質が軟質物質の場合は芯物質内部に多量の膜物質が混入し、カプセルというよりはむしろ混合物になりやすい。

このように1~9の方法では、いずれの場合も満足のゆくマイクロカプセルを製造することができなかった。

この発明は、上記事情に鑑みてなされたもので、常温で液体または粘着性を有する物質もしくは軟

質物質あるいは水や有機溶剤に浸されるかこれと反応する物質等を簡単に高収率でかつ安全にマイクロカプセル化できしかも上記物質の性質、実性が生じることがないマイクロカプセルの製造法を提供することを目的とするものである。

以下、この発明を詳しく説明する。

この発明の製造法に用いられる芯物質としては、水溶液、水分散液、粘着剤、接着剤、顔料、有機溶剤などの、粉状とした場合に常圧付近(10²~5²mmHg)では液体になるかあるいは集塵化を起し粉状を維持できない物質が用いられる。

また、この芯物質を被覆する膜物質としては、芯物質との相互関係によつて決められるが、一般には次のような物質が用いられる。まず、ラウリン酸、ミリスチン酸、ステアリン酸、オレイン酸などの高級脂肪酸、ラウリルアルコール、パルミチルアルコール、ステアリルアルコールなどの高級アルコール、パルミチン酸アミド、ステアリン酸アミド、オレイン酸アミドなどの高級脂肪酸アミド、グリセリン脂肪酸エステルなどの高級脂肪

酸エステル、ステアリン酸アルミニウム、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、オレイン酸鉛、オレイン酸亜鉛、パルミチン酸銅などの高級脂肪酸金属塩、カルナウバワックス、パラフィンワックス、ピーズワックス、木ロウ、牛脂ワックス、カルダラワックス、ポリエチレンワックス、酸化パラフィンワックスなどの天然および石油系ワックス、ロジン系樹脂、テルペン系樹脂など天然および合成樹脂、牛脂などの固形油脂、セラチンゼリー、バター、メルトタイプチーズなどの食品、ウッド合金、ニュートン合金などの易融合金などが挙げられる。そして、これら膜物質は、常圧付近では固形であり、さらに後述するように低温で芯物質との混合攪拌の際、その温度で芯物質より軟化し、さらに混合攪拌の際に生ずる粒子間の摩擦等によつて粒子面に発生する局所熱の温度における膜物質の粘度が芯物質の粘度より低いことが必要である。なおこれらの粘度の比較は膜物質の融点又は軟化点付近の温度で行なわれ、そして本発明の方法での膜物質は発生する局所熱

と関連して融点又は軟化点が約20℃以下である物質を使用して行なうことが好ましい。

つぎに、マイクロカプセル化について説明する。まず、芯物質を液体溶媒などの溶媒を利用して溶解し、この状態で粉末化する。この時の温度は、芯物質の固形によつて異なり、水溶液、水分散液などでは-20℃程度であり、粘着剤、接着剤などのように粘着性あるいは易集塵性のものでは-30~-80℃程度である。そして、粉砕機の間転数(粉砕速度)や粉砕温度を適宜調節して平均粒径1~1000μmの粉末とする。

ついで、この粉末を低温底に保つて集塵化あるいは膜解を起さないように維持しつつ、上記膜物質を加えて混合攪拌し、マイクロカプセル化する。この混合攪拌には、液状窒素冷却ジャケットを具備したカッター付高速攪拌機を用いることが好ましく、攪拌条件は攪拌速度5,000~20,000rpm、攪拌時間1~10分である。特に、このタイプの攪拌機を用いた場合、上記凍結粉砕との装置内で行え工種上有利となる。その由、出自

攪拌にはボールミル、カッター付攪拌機、アトライターなども用いることができる。攪拌時の温度は、上記練粉砕時の温度と同程度であり、摩擦熱による温度上昇を防止するために、攪拌機には冷却装置等の冷却剤を通じ、冷却を行いつづける必要がある。また、芯物質の粉末と炭物質との混合比は、芯物質の粉末の形状によっても左右され、粉末が球状の場合には炭物質は少量で済むが、通常は芯物質の粉末/100重量部に対して炭物質が5～50重量部とされる。さらに、得られるマイクロカプセルの粒径は、芯物質の粉末の粒径と炭物質による膜厚によつて決められるため、練粉砕の条件、芯物質と炭物質との混合量比、混合攪拌の条件によつて任意に調節でき、平均粒径1～1500 μ mのマイクロカプセルが良好に得られる。この混合攪拌操作中、炭物質の粉末はこの攪拌時の温度において、上述のように芯物質よりも微細化されやすいので、この芯物質と炭物質の両者が衝突した際、芯物質の表面により微細化した炭物質が物理的に付着した後更に両者の衝突表面

が局部的に摩擦熱が発生し加熱され、炭物質の粘度が芯物質の粘度より低いことにより炭物質が流動して芯物質の粉末の表面に貼りつけられ、これによつて芯物質の粉末は炭物質で被覆されることになる。

このようにして得られたマイクロカプセルは、芯物質の粉末が炭物質で完全に被覆され常温になつてもサラサラした流動性の良い粉末となる。

また、得られるマイクロカプセルの流動性を一層高めたい場合あるいは炭物質による被覆をより完全にするために上記混合攪拌時に次のような平均粒径約100 μ m以下の微粉末を少量加えることもできる。微粉末としては、シリカ微粉、各種ペントナイト、酸化アルミニウム、カーボンブラック、炭酸カルシウム、タルク、カオリン、酸化チタン、セラミック粉末、フィナン酸およびその金属塩、ポリエチレン、ナイロン、メタアクリレートなどの合成樹脂微粉末、でん粉ならびにこれらの粉末を表面処理した微粉末が挙げられる。この微粉末の添加量は、芯物質の粉末/100重量部に

対して0.5～5重量部で十分である。

なお、芯物質は、その粘度が高い個マイクロカプセルの形状保持力がすぐれて安定性がよいので、低粘度の芯物質の場合にはこれに充填剤、増粘剤、ゲル化剤などを加えて増粘もしくはゲル化させておくことが好ましい。また、上記微粉末で芯物質の粉末の表面を補強するようにしてもよい。

このようなマイクロカプセルの製造法によれば、芯物質を練粉砕して粉末化し、これに炭物質を加えて低温度で混合攪拌するものであるため、製造途中で芯物質および炭物質のロスが全く無く、収率100%でマイクロカプセル化でき、工程が簡単で短時間で製造でき、製造装置も攪拌機のみでよく、したがつて製造コストが著しく低いものとなる。また、すべての工程が低温下で行われるので、芯物質および炭物質の毒性変化がなく不安定な芯物質をもマイクロカプセル化できる。さらに、水や有機溶剤を使用する従来法に比べて、乾燥工程や排液処理が不要となり、かつ作業の安全性も高い。マイクロカプセルの粒径の調整が任

意にかつ容易に行えるので、目的に応じた粒径のマイクロカプセルを簡単に用意できる。

以下、実施例を示して具体的に説明する。

〔実施例1〕

アクリレート系粘着剤（綜研化学製、商品名SKダイン1504）を充分な粘着力が發揮されるまで架橋および脱溶剤したのち、液体炭素で冷却固化しカッター付攪拌機で粉砕し、平均粒径50 μ mの練粉粉末を得た。この粉末は、-50℃以上の温度では粘着性を帯び、粒どうしが付着しあつて集塊化するが、-50℃以下の温度では安定に粉状を維持した。ついで、この粘着剤粉末/100重量部を-60℃に保持しつつ、これにステアリンアルコール（花王石鹼製、商品名カルコール80、粒径約2 μ m）/10重量部を加え、カッター付攪拌機にて混合攪拌した。攪拌速度20,000rpmで5分間攪拌したところ、上記粘着剤粉末の表面にステアリンアルコールが被覆されたマイクロカプセルが得られた。なお、攪拌終了時の温度は-40℃であつた。

さらに、このカプセルの流動性を高めるため、シリカ微粉（平均粒径 $1.6\mu m$ ）を2重量部加えてカッター付攪拌機中で $10^\circ C$ 以下で混合攪拌を行った。攪拌速度 $20,000rpm$ 攪拌時間 15 秒。これにより、常温にもどうしてもサラサラで流動性の良好なステアリルアルコール・シリカ微粉末混合体を有する粘着剤のマイクロカプセルが収率 100% で得られた。

このマイクロカプセルを適量ステンレススチール板上に散布し、別のステンレススチール板をこれに当てて加圧したところ、ステンレススチール板は互いに弱粘着した。さらに、これを $100^\circ C$ で 5 秒間加熱し正着したところ、強力に粘着した。

〔実施例2〕

水あめを $50^\circ C$ に加熱したのちカッター付攪拌機で粉砕し、平均粒径 $50\mu m$ の凍結粉末を得た。この粉末 100 重量部を乾燥化しない温度である $50^\circ C$ に保持しつつ、ステアリルアルコール 5 重量部とともにカッター付攪拌機にて攪拌速度 $20,000rpm$ 攪拌時間 5 分にて混合攪拌

し、マイクロカプセルを得た。攪拌終了時の温度は $30^\circ C$ であつた。このマイクロカプセルに融水性シリカ微粉（商品名 デエロジール R9721）2重量部を加えて、 $10^\circ C$ 以下で $20,000rpm$ で 15 秒間攪拌した。これにより常温にもどうしてもサラサラで流動性にすぐれたステアリルアルコール・シリカ微粉混合体を有する水あめのマイクロカプセルが収率 100% で得られた。

以上説明したように、この発明のマイクロカプセルの製造法は、粉状とした場合には常温付近で液体となるかあるいは乾燥化を起し、粉状を維持できない物質よりなる基物質を、その粉末が融解または乾燥化を起すことのない低温度で凍結粉砕し、ついでこの基底において上記基物質を被物質もしくはこの被物質と被粉末とともに混合攪拌するものであるので、常温付近で液体または粘着性を有する物質もしくは融解物質あるいは水で有機溶剤に促されるかもしくはこれらと反応する物質を基物質とすることができ、これら基物質を被めて簡単な工程操作で、短時間に、収率 100% で

マイクロカプセルとすることができ、粘着剤、接着剤、顔料をはじめとしてトナーなどの電子写真材料、医薬品、食品等に利用でき応用範囲が非常に広範囲となる。また、従来法に比べて、製造に際し、水や有機溶剤を全く使用しないので乾燥工程や排液処理が不要となり、作業安全性も高い。さらに、任意の粒径のマイクロカプセルを容易に製造することができ、目的に応じた多様性に行わマイクロカプセルを製造できるなどの利点を有する。

出願人 日本化学株式会社

代理人 弁護士 忍 賀 正 成